

09/581560

DOCKET NO.: 1 6US0PCT

534 Rec'd PTC 17 JUL 2000

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Bernd BRUCHMANN, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP98/08383

INTERNATIONAL FILING DATE: 18 DECEMBER 1998

FOR: DIISOCYANATES WITH ALLOPHANATE GROUPS DERIVED FROM  
ALICYCLIC ALCOHOLS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
GERMANY	198 01 322.1	16 JANUARY 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP98/08383. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

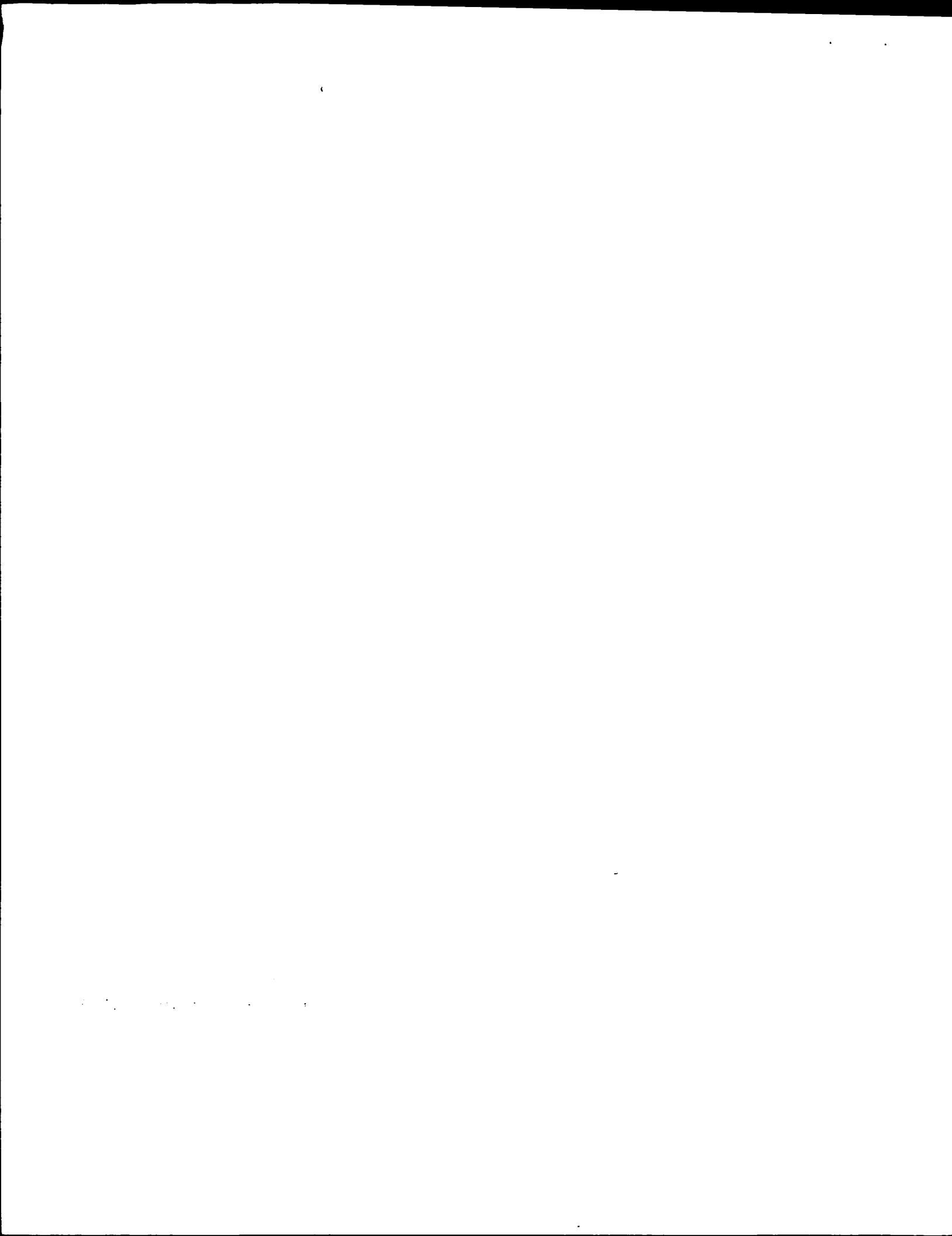
Norman F. Oblon

Attorney of Record  
Registration No. 24,618

Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

WILLIAM E. BEAUMONT

REGISTRATION NUMBER 30,996



**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND.**

091581500



REC'D	24 FEB 1999
WIPO	PCT

EJKU

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

EP 98/08383

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat  
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet  
von alicyclischen Alkoholen"

am 16. Januar 1998 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-  
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-  
bole C 07 C, C 07 D und C 08 G der Internationalen Patent-  
klassifikation erhalten.

München, den 26. Oktober 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Joost

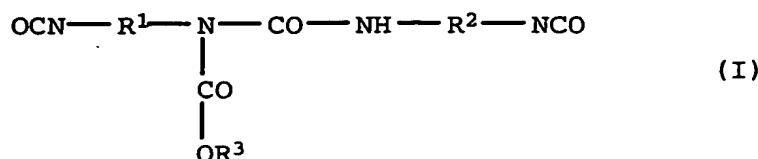
Zeichen: 198 01 322.1

M 10.10.98

## Patentansprüche

1. Diisocyanate der Formel (I),

5



10

in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: beide Reste ein Rest der Formel (II)

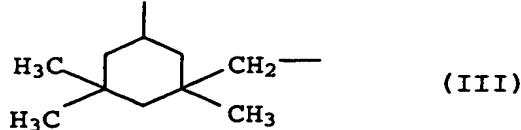
15

-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (II)

(Diisocyanate Ia)

20 ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



(Diisocyanate Ib)

30 beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic),

R<sup>3</sup>: - ein 5 oder 6gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40

45

455/97 Wa/an 15.01.1998

lWa

2. ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest; bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneinheiten

5

durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morpholinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

10

2. Diisocyanate nach Anspruch 1, bei denen der Rest R<sup>3</sup> von einem Alkohol, ausgewählt aus der Gruppe Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon abgeleitet ist.

20 3. Mischungen enthaltend

25

- Diisocyanate (Ia), (Ib) und/oder (Ic),
- Urethane der Formel (IV)



25

in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> die folgende Bedeutung haben können:

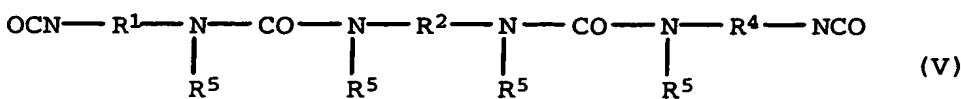
30

R<sup>1</sup> ein Rest der Formel (II) oder (III)

R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

- Diisocyanate der Formel (V),

35



40

in der die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> die für R<sup>1</sup> in Formel (I) angegebene Bedeutung,

45

R<sup>5</sup> 2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI

3 . -CO-O-R<sup>3</sup>

(VI)

sind, wobei die Reste R<sup>5</sup> mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit R<sup>2</sup> getrennt sind und

5           - Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocyanat (Monoisocyanurate VII).

10 4. Mischungen nach Anspruch 3, wobei das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10 beträgt.

15 5. Mischungen nach Anspruch 3 oder 4, wobei der Anteil an Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat weniger als 0,5 Gew.-% beträgt.

20 6. Mischungen nach den Ansprüchen 3 bis 5, wobei die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) 10 bis 100 Gew.-% ausmacht.

25 7. Verfahren zur Herstellung von Mischungen nach Anspruch 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man

(i) Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem

30           - 5 oder 6gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methylenenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

35           - C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methylenenheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morphinrest, wobei die beiden letztgenannten Reste über das

40

45

4 . 1 , 1 1 0 . 1 0 . 0 0

N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden sind,

5 wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem  
genannten Monoalkohol 1,5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegen-  
wart eines Katalysators umsetzt,

10 (ii) den Katalysator deaktiviert und  
(iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Umsetzung so lange durchführt, bis das erhaltene Umset-  
zungsprodukt nach der Entfernung von noch gegebenenfalls vor-  
15 handenem nicht umgesetzten Isophorondiisocyanat oder Hexa-  
methylendiisocyanat eine Viskosität von 100 bis 10000 mPas,  
gemessen nach ISO 3219, Anhang B aufweist.

9. Zwei-Komponenten-Beschichtungsmittel, enthaltend eine Ver-  
bindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt (A-  
20 Komponente), sowie eine Verbindung der Formel (I) (B-Kompo-  
nente).

10. Verfahren zum Beschichten von Gegenständen, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß man

- eine Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 9 durch  
Vermischung der Komponenten (A) und (B) herstellt und
- die Beschichtungszusammensetzung innerhalb von 12 h nach  
30 deren Herstellung auf einen Gegenstand flächig aufträgt.

11. Beschichtete Gegenstände hergestellt nach Anspruch 10.

35

40

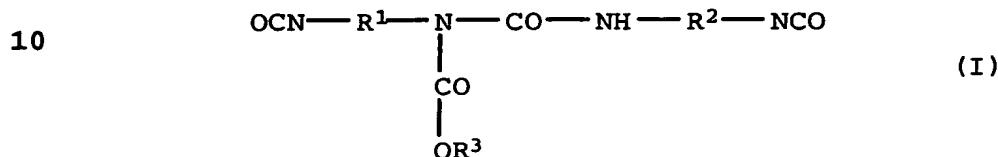
45

M 18 · 10 · 98

Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet von alicyclischen Alkoholen

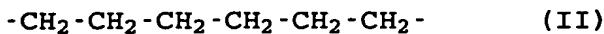
### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)



15 in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

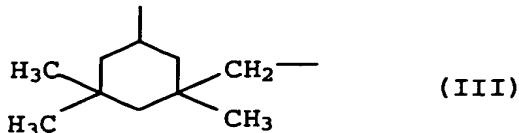
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: beide Reste ein Rest der Formel (II)



20                   (Diisocyanate Ia)

ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25                   (Diisocyanate Ib)



30                   (Diisocyanate Ic)

beide Reste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic).

35 R<sup>3</sup>: ein 5 oder 6gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40                   ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morpholinrest, wobei bei den beiden

2 18.12.88

letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung Isocyanat-Mischungen und 2-Komponenten-Beschichtungsmittel, die diese Isocyanate enthalten. Beschichtungsverfahren, bei denen diese 2-Komponenten-Beschichtungsmittel eingesetzt werden sowie die nach diesen Verfahren hergestellten beschichteten Gegenstände.

10 Vernetzende Polyisocyanate und Bindemittelkomponenten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen sind z.B. in Form von 2-K-Lakken allgemein bekannt (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Polyurethan, 2. Auflage, 1983, Carl Hanser Verlag München Wien, S. 540 bis 561). Diese 2-Komponenten-Beschichtungsmittel enthalten 15 als Bindemittel beispielsweise ein polymeres Polyol und als Vernetzerkomponente (Härter) eine Verbindung mit mehreren freien Isocyanatgruppen.

Die Gebrauchseigenschaften von Lacken, deren polymere Bindemittel 20 mit den Isocyanaten vernetzt wurden, sind gegenüber Systemen mit niedermolekularen Bindemitteln deutlich verbessert. Dies betrifft insbesondere Gebrauchseigenschaften wie

- Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wie 25 Zug, Dehnung, Schlägen oder Abrieb
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit (z.B. in Form von Wasserdampf) und verdünnten Chemikalien
- 30 - Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen und UV-Strahlung
- hoher Glanz der beschichteten Oberflächen.

35 Es wird erwartet, daß die Härter nicht nur den ausgehärteten Lacken die vorgenannten Gebrauchseigenschaften verleihen, sondern auch die verarbeitungstechnischen Eigenschaften der Lacke vor deren Auftrag verbessert oder zumindest möglichst wenig beeinträchtigt.

40 Damit die Lacke problemlos mit üblichen Verfahren, z.B. durch Aufsprühen auf die zu beschichtende Oberfläche, aufgetragen werden können, sollen die Lacke eine begrenzte Viskosität aufweisen. Lacke auf Basis von 2-Komponenten-Beschichtungsmitteln enthalten 45 deshalb üblicherweise Lösungsmittel. Der hohe Lösungsmittelgehalt dieser Lacke bereitet jedoch Probleme, da die Verarbeiter der Lacke technisch aufwendige Maßnahmen ergreifen müssen, um zu ver-

meiden, daß die Lösungsmittel, die beim Auftrag und Trocknen der Lacke freigesetzt werden, in die Atmosphäre gelangen. Es wurden deshalb Härter gesucht, die die Viskosität der Bindemitt 1-haltigen Komponente möglichst wenig erhöhen oder sogar besser noch er-  
5 niedrigen. Selbstverständlich dürfen diese Härter selbst bei Raumtemperatur keine nennenswerte Flüchtigkeit aufweisen, wie dies bei handelsüblichen monomeren Isocyanaten wie Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat der Fall ist.

10 Weiterhin sollen die 2-Komponenten-Beschichtungsmittel nach der Applikation möglichst rasch aushärten, so daß die beschichteten Gegenstände nach dem Auftrag rasch weiterverarbeitet oder benutzt werden können.

15 Polyisocyanate, die Allophanat- und Biuretgruppen enthalten, sind beispielsweise aus der EP-A-496208, 524501 und 566037 bekannt und werden dort für den Einsatz als Härter in 2-Komponenten-Beschich-  
tungssystemen empfohlen. Als Aufbaukomponenten kommen aliphati-  
sche Monoalkohole und alle üblichen Isocyanate in Betracht. Die  
20 Aufbaukomponenten aus der Gruppe der cyclischen Monoalkohole bzw.  
Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat finden sich in diesen Schriften lediglich im Rahmen von Aufzählungen der geeig-  
neten Isocyanat- und Alkoholkomponenten, die in Form von Listen zusammengefäßt sind. Wie aus dem experimentellen Teil dieser  
25 Schriften hervorgeht, liegt der Schwerpunkt auf Polyisocyanaten mit Allophanat- und Biuretgruppen, die sich von nicht-cyclischen Alkoholen ableiten.

Die aus diesen Alkoholen abgeleiteten Allophanate weisen ins-  
30 besondere den Nachteil auf, daß die damit hergestellten 2-K-Beschichtungssysteme relativ langsam aushärten und auch nach voll-  
ständiger Aushärtung eine für manche Anwendungszwecke noch zu ge-  
ringe Oberflächenhärte aufweisen.

35 Aus der DE-A-4229183 sind Urethangruppen- und Isocyanuratgruppen-  
haltige Polyisocyanate mit niedriger Viskosität bekannt. Zu deren Herstellung werden z.B. cycloaliphatische Alkohole wie Cyclo-  
hexanol mit einem Isocyanurat des Hexamethylendiisocyanats zum entsprechen-  
den Urethan umgesetzt.

40 Die Eigenschaften der dort offenbarten Härter befriedigen zwar meist die üblichen Anforderungen, die bezüglich der verarbei-  
tungstechnischen Eigenschaften der unausgehärteten flüssigen Lacksysteme, die diese Härter enthalten, und der Gebrauchseigen-  
45 schaften der mit den Lacken hergestellten Beschichtungen gestellt werden. Bezuglich der Viskosität der Lacksystem, deren Aushär-  
tungsgeschwindigkeit sowie der Härte der damit hergestellten

4

Beschichtungen erscheinen die härter allerdings noch verbessерungsbedürftig.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen der Formel 5 (I), Mischungen und 2-Komponenten-Beschichtungsmittel, die diese Verbindungen enthalten sowie Gegenstände, die mit diesen 2-Komponenten-Beschichtungsmitteln beschichtet sind, gefunden.

Die erfindungsgemäßen Diisocyanate der Formel (I) leiten sich 10 bevorzugt von Alkoholen wie Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, Cyclopentanol, Cyclopentanmethanol, 3,3,5-Trimethylcyclohexanol, Menthol, Norborneol, N-Methyl-4-hydroxypiperidin, 4-(2-Hydroxyethyl)-morpholin oder 4-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon ab.

15 Im allgemeinen lassen sich diese Diisocyanate herstellen, indem man

(i) Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylenediisocyanat (HDI), oder eine Mischung dieser Isocyanate mit einem

20 - 5 oder 6gliedrigen cycloaliphatischen Alkohol, bei dem bis zu 3 an ein C-Atom gebundene Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

25 - einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylalkohol, bei dem ein an ein C-Atom gebundenes Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder ein tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können, einen Pyrrolidon- oder Morphinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest des Alkohols gebunden ist,

30 wobei das Molverhältnis der genannten Isocyanate zu dem genannten Monoalkohol 1.5:1 bis 20:1 beträgt, in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt.

35 (ii) den Katalysator deaktiviert und

40 (iii) gegebenenfalls nicht umgesetztes Isocyanat entfernt.

5. 10. 10. 10. 10.

Das molare Mischungsverhältnis der HDI/IPDI-Mischungen liegt bevorzugt bei 0,1:1 bis 10:1.

Die Umsetzung kann beispielsweise auf die Weise vorgenommen werden, wie sie in der EP-A-524501 beschrieben ist.

Als Katalysatoren dienen beispielsweise quartäre Ammoniumsalze, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat.

10 Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 150°C durchgeführt.

Die Reaktion wird beendet, indem man die Reaktionsmischung abkühlt und den Katalysator entfernt, thermisch zersetzt oder ein geeignetes Mittel zusetzt, das den Katalysator deaktiviert. Hierzu sind beispielsweise Säuren wie p-Toluolsulfonsäuren, Dibutylphosphat oder Di-(2-Ethylhexyl)phosphat geeignet.

Nach Beendigung der Reaktion destilliert man im allgemeinen unumgesetztes Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, bevorzugt bis zu einem Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-%, ab.

Das Umsetzungsprodukt, das im wesentlichen frei von Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat ist, weist im allgemeinen eine Viskosität von 100 bis 10000, bevorzugt von 150 bis 6000 mPas, gemessen nach ISO 3219, auf.

Nach diesem Verfahren erhält man im allgemeinen Mischungen, in denen neben den Diisocyanaten (Ia), (Ib) und/oder (Ic),

30 - Urethane der Formel (IV)

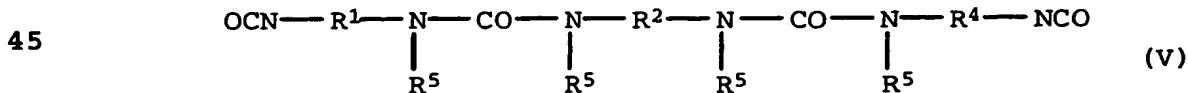


35 in der die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>3</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sup>1</sup> ein Rest der Formel (II) oder (III),

40 R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung,

- Diisocyanate der Formel (V),



6. 1, 10. 10. 10. 10.

in der die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die folgende Bedeutung haben können:

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sup>4</sup> die für R<sup>1</sup> Formel (I) angegebene Bedeutung,

5

R<sup>5</sup> 2 der insgesamt 4 Reste Wasserstoff und die beiden anderen Reste ein Rest der Formel VI



10

sind, wobei die Reste R<sup>5</sup> mit der gleichen Bedeutung durch die Einheit R<sup>2</sup> getrennt sind und

- Isocyanurate, aufgebaut aus 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat, enthalten sein können.

In diesen Mischungen beträgt im allgemeinen

20 - der Anteil der Summe der Diisocyanate (Ia), (Ib) und (Ic) 5 bis 100 Gew.-%

- der Anteil der Urethane der Formel (IV) 0 bis 20 Gew.-%,

25 - der Anteil der Diisocyanate der Formel (V) 0 bis 30 Gew.-% und der

- der Anteil der Isocyanurate, aufgebaut aus je 3 Molekülen, ausgewählt aus der Gruppe Isophorondiisocyanat oder Hexamethylendiisocyanat 0 bis 65 Gew.-%.

Vorzugsweise beträgt das Gew.-Verhältnis von Diisocyanaten (I) zu Monoisocyanuraten (VII) 10:1 bis 1:10.

35 Die Summe der Anteile der Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), (V), des Urethans (IV) sowie des Isocyanurates (VII) macht bevorzugt 10 bis 100 Gew.-% aus.

Aus diesen Mischungen lassen sich, falls gewünscht, die erfundensgemäßen Diisocyanate einfach durch bekannte Trennmethoden wie die Gelpermeationschromatographie isolieren. Dies ist jedoch im allgemeinen nicht erforderlich, sofern diese Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic), in Form der vorgenannten Mischungen als Vernetzer in 2-Komponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln eingesetzt werden.

7. Die Diisocyanate (Ia), (Ib), (Ic) und die vorgenannten Mischungen, die diese Diisocyanate enthalten, eignen sich insbesondere als B-Komponente bei der Herstellung von 2-Komponenten-Beschichtungsmassen, die als A-Komponente eine Verbindung, die mit Polyisocyanat reagierende Gruppen trägt, bevorzugt ein hydroxyfunktionelles Polymer (A), enthalten.

Bei den hydroxyfunktionellen Polymeren (A) handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, besonders bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus  $C_1-C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, 15 Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitriilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus  $C_1-C_{10}$ -Alkyl-(meth)-acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber hinaus enthalten die Polymeren (A) hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Polymere (A) sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere (A) auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

Bei den Polymeren (A) kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

40 Genannt seien z.B. sogenannte Jeffamine, d.h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole oder Oxazolidine.

Neben den vorstehend aufgeführten A- und B-Komponenten können in den 2-Komponenten-Beschichtungsmittel weiterhin sonstige Polyisocyanate und Verbindungen mit gegenüber Polyisocyanaten reaktions-

8. 1, 1 0 . 1 0 . 0

fähigen Gruppen enthalten sein, wie sie üblicherweise in Zweikomponenten-Beschichtungsmassen vorhanden sind.

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis, gebildet aus der Summe der Isocyanatgruppen in den B-Komponenten gegenüber der Summe der mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Komponente (A) 0,6:1 bis 1,4:1, bevorzugt 0,7:1 bis 1,3:1. ganz besonders bevorzugt 1:1.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können weiterhin noch organische Lösemittel, z.B. Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon enthalten. Mit Lösemittel wird die zur Verarbeitung, d.h. zum Auftragen auf Substrate, gewünschte niedrige Viskosität der Beschichtungsmasse 15 eingestellt.

Die Beschichtungsmassen können natürlich weitere, in der Beschichtungstechnologie übliche Zusatzstoffe, z.B. Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel etc. enthalten.

20 Sie können weiterhin Katalysatoren für die Urethanbildung, z.B. Dibutylzinndilaurat, enthalten.

Die Herstellung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel kann in bekannter Weise erfolgen. Gewöhnlich werden die A- und die B-Komponente vor dem Auftrag der Beschichtungsmittel auf ein Substrat gemischt. Die Vermischung erfolgt üblicherweise 0 bis 8 h vor dem Auftrag. Mit Lösungsmittel kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden.

30 Die Polyurethanbeschichtungsmittel können in üblicher Weise durch Spritzen, Gießen, Walzen, Streichen, Rakeln etc. auf Substrate flächig aufgebracht werden.

35 Die Beschichtungsmittel eignen sich insbesondere für Werkstücke mit Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffen oder Glas.

40 Die gemäß diesen Verfahren beschichteten Gegenstände weisen eine Oberfläche mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere einer hohe Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit auf. Diese Eigenschaften werden mit den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln schon nach besonders kurzer Härtungszeit erreicht.

9. 11. 10. 88

## Experimenteller Teil

## A. Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate

5

## A.1 Herstellung der Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate aus HDI und Monoalkoholen, sowie Vergleichsbeispiele

10

Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die in Tabelle 1 genannte Menge an OH-Komponente zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C, gab 200 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei dem in Tabelle 1 genannten NCO-Gehalt der Mischung durch Zugabe von 250 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-(Ethylhexyl)phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung vom monomeren HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert. Der HDI-Restmonomergehalt lag danach unter 0,2 Gew.%.

Daten zu den Endprodukten stehen in Tabelle 1.

25

## A.2 Herstellung eines Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanates aus IPDI und Cyclohexanol

30

6 mol IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 1,2 mol (20 mol%) Cyclohexanol zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 70°C, gab 800 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) des in A.1 genannten Katalysators zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 27 Gew.% durch Zugabe von 1000 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomerem IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.

40

Das feste Endprodukt hatte einen NCO-Gehalt von 15,4 % und einen Erweichungspunkt bei 43°C.

45

## A.3 Herstellung eines Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanates aus einer IPDI-HDI-Mischung und Cyclohexanol

Eine Mischung aus 4 mol HDI und 1,5 mol IPDI wurde unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und mit 1,1 mol (20 mol%) Cyclohexanol versetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C,

10. 10. 10. 10. 10.

gab 650 Gew. ppm (bezogen auf Diisocyanat) N,N,N'-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 31 Gew.% durch Zugabe von 5 800 Gew ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-(2-Ethylhexyl)-phosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung vom monomerem IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2,5 mbar destilliert.

10 Das Endprodukt hatte einen NCO-Gehalt von 17,1 % und eine Viskosität bei 25°C von 4310 mPas.

B. Herstellung und Prüfung von Klarlacken aus den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten

15 Die erfindungsgemäßen Polyisocyanate wurden exemplarisch mit einem hydroxifunktionellen Acrylatharz (Lumitol® H 136, BASF) sowie verschiedenen Polyisocyanathärtern (Vergleichslack 1: Basonat® HI 100, BASF, Vergleichslack 12: Allophanat auf Basis HDI mit 20 mol% Ethylhexanol) entsprechend den stöchiometrischen OH/NCO-Verhältnissen gemischt und bei Bedarf zur Beschleunigung der Aushärtung mit Dibutylzinnndilaurat (DBTL, Merck) katalysiert. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat. Die Verarbeitungszeiten der Lacke wurden anhand der Katalysatordosierung so eingestellt, daß Trocknungszeiten von ca. 1 h erreicht wurden. Mit einem Filmziehrahmen wurden auf Glasplatten Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 µm aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden 7 Tage unter Normklima gehärtet. Die Festgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt.

35 Die mit den erfindungsgemäßen Vernetzern hergestellten Lacke weisen gegenüber einem Standardisocyanat (Lack-Nr.1 Vergl.) verbesserte Lackfestgehalte, bzw. einen geringeren Anteil an flüchtigen organischen Bestandteilen (VOC) auf. Das bedeutet, daß man, um Lacke mit gleicher Viskosität zu erhalten, im Fall der mit den erfindungsgemäßen Isocyanaten hergestellten Lacke weniger Lösungsmittel benötigt.

40 Gegenüber einem aus nicht-cycloaliphatischen Alkoholen aufgebauten Allophanat weisen die erfindungsgemäßen Lacke eine deutlich höhere Anfangs- und Endhärte auf (vgl. Tab. 4, Lack-Nr. 12 (Vergleichsvers.) mit den erfindungsgemäßen Lacken). Bei Verwendung von N-Alkyl-Hydroxypiperidin erübrigt

11.

sich zudem der Zusatz eines Katalysators zur Aushärtung der Beschichtungsmittel.

Alle Lacke zeigen darüber hinaus eine gute Flexibilität, Haf-  
tung sowie eine gute Kratzbeständigkeit.

Tabelle 1: Reaktionsprodukte aus HDI und Monoalkoholen

	Versuch Nr.	Monoalkohol	Menge bez. Isocyanat (mol %)	NCO-Gehalt der Mischung (Gew.%)	NCO-Gehalt nach Destillation (Gew.%)	Viskosität bei 25°C (mPas)
10	1	Cyclohexanol	5	40,2	20,7	1220
	2	Cyclohexanol	10	36,9	19,5	1120
	3	Cyclohexanol	15	35,7	18,3	890
15	4	Cyclohexanol	20	34,1	17,4	770
	5	Cyclopentanol	5	40,1	21,0	980
	6	Cyclopentanol	10	38,2	19,8	660
	7	Cyclopentanol	15	36,8	18,3	610
	8	Cyclopentanol	20	34,6	17,1	650
20	9	Cyclohexan-methanol	20	35,8	16,0	360
	10	Cyclopentan-methanol	20	35,0	18,6	560
	11	3,3,5-Trimethylcyclo- hexan	10	36,2	18,3	1830
	12	3,3,5-Trimethylcyclo- hexan	20	32,2	15,9	1620
25	13	Menthol	20	34,6	14,5	1330
	14	Norborneol	10	35,8	19,0	1810
	15	Norborneol	20	33,0	16,9	1320
	16	N-Methyl-4-hydroxy- piperidin	10	36,0	12,9	1320
30	17	N-Methyl-4-hydroxy- piperidin	20	29,0	10,0	3340
	18	4-(2-Hydroxy- ethyl)-morpholin	5	39,1	18,3	4550
	19	4-(2-Hydroxy- ethyl)-morpholin	20	28,1	15,3	3580
35	20	N-(2-Hydroxy- ethyl)-2-pyrrolidon	20	32,3	16,2	2020
	21(Vergleich)	n-Butanol	20	33,5	18,3	273
	22 (Vergleich)	2-Ethylhexanol	20	31,2	16,5	343

12. 01. 01. 00. 00

Tabelle 2: Verbesserte VOC-Werte gegenüber Stand der Technik.

Lackzusammensetzung							
	1(Vgl.)	2	3	4	5	6	7
Lack	HI 100	5	6	7	1	2	3
Polyisocyanat (Tab.1)							
Alkohol	-	Cyclopentanol			Cyclohexanol		
Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136	H 136
% DBTL f.a.f. <sup>1)</sup>	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

5	Lackhärte
10	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]
nach 5h	20      16      17      17      25      20      20
7d RT+15h 60°C	143     139     142     144     141     140     141
15	Flüchtige organische Bestandteile
VOC g/l	512    498    485    485    505    496    486

Tabelle 3: Verbesserte VOC-Werte gegenüber Stand der Technik

Lackzusammensetzung							
	1(Vgl.)	8	9	10			
Lack	HI 100	11	14	16			
Polyisocyanat (Tab.1)							
Alkohol	-	3,3,5-Tri-methylcyclohexan	Norborn-neol	N-Methyl-4-hydroxy-piperidin			
Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136			
% DBTL f.a.f. <sup>1)</sup>	0,05	0,1	0,1	-			

20	Lackhärte
30	Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]
nach 5h	20      13      13      111
7d RT+15h 60°C	143     144     140     130
35	Flüchtige organische Bestandteile
VOC g/l	512    495    492    477

1) fest auf fest

40

45

13

Tabelle 4: Verbesserte Trocknungszeiten gegenüber niederviskosen Produkten nach Stand der Technik (vergleichbare VOC-Werte)

Lackzusammensetzung				
Lack	12(Vgl.)	13	14	15
Polyisocyanat (Tab.1)	22	4	19	17
Alkohol	2-Ethyl-hexanol	Cyclohexanol	N-(2-Hydroxyethyl)morpholin	N-Methyl-4-hydroxypiperidin
Hydroxyacrylat	H 136	H 136	H 136	H 136
% DBTL f.a.f.	0,1	0,1	0,1	-
Lackhärte				
Pendeldämpfung nach König [Schwingungen]				
nach 5h	10	18	25	112
7d RT+15h 60°C	117	136	135	135
Flüchtige organische Bestandteile				
VOC [g/l]	477	476	494	475

Lumitol H 136: Festgehalt = 70 %, OHZ = 135

Basonat HI 100: HDI-Polyisocyanat, Viskosität ca. 3000 mPas,  
Festgehalt = 100 %, NCO = 22 %

25

30

35

40

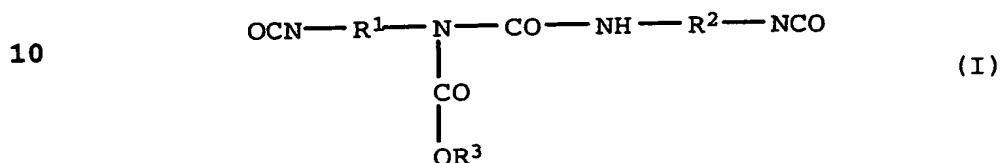
45

-41.18 -12.93

# Diisocyanate mit Allophanatgruppen abgeleitet von alicyclischen Alkoholen

## 5 Zusammenfassung

### Diisocyanate der Formel (I),



15 in der die Reste die folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>: - beide Reste ein Rest der Formel (II)

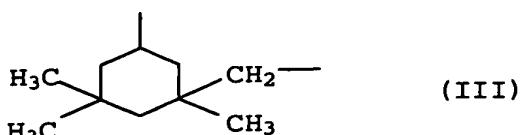
$$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \quad (\text{II})$$

20

(Diisocyanate Ia)

- ein Rest ein Rest der Formel (II) und der andere Rest ein Rest der Formel (III)

25



30

(Diisocyanate Ib)

- beide Beste ein Rest der Formel (III) (Diisocyanate Ic)

35 R<sup>3</sup>: - ein 5 oder 6gliedriger Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert sein können oder

40

- ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, bei dem ein Wasserstoffatom substituiert ist durch einen 5 oder 6gliedrigen Cycloalkylrest, bei dem bis zu 3 Wasserstoffatome durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylreste und ein oder zwei Methyleneneinheiten durch ein Sauerstoffatom und/oder eine tertiäres Stickstoffatom, das zusätzlich eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest trägt, substituiert

2 20.10.98

sein können, einen Pyrrolidon- oder einen Morphinrest, wobei bei den beiden letztgenannten Resten das N-Atom an den Alkylrest gebunden ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45